

(11)Publication number:

2002-359240

(43) Date of publication of application: 13.12.2002

(51)Int.CI.

H01L 21/312 C08G 77/50 CO8J 5/18 H01L 21/316 H01L 21/768 // CO8L 83:14

(21)Application number: 2002-071333 (71)Applicant: NATIONAL INSTITUTE OF

**ADVANCED INDUSTRIAL &** 

**TECHNOLOGY** 

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing:

15.03.2002

(72)Inventor: UCHIMARU YUKO

**INOUE MASAMI** 

(30)Priority

Priority number : 2001091460

Priority date: 27.03.2001

Priority country: JP

(54) INTERLAYER INSULATING FILM MADE OF LOW DIELECTRIC CONSTANT BORAZINE-SILICON BASED POLYMER, AND SEMICONDUCTOR DEVICE CONSTITUTED OF THE SAME (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an interlayer insulating film which has low dielectric constant, further superior heat resistance, thermal conductivity, mechanical strength, and small thermal expansion coefficient and which can suppress diffusion of the metal of a wiring material in an insulating film, and to provide a semiconductor device using the interlayer insulating film, and a low refractive index material.

SOLUTION: The low dielectric constant interlayer insulating film contains a low dielectric constant borazine-silicon polymer substance, obtained by fringing into reaction B,B',B"triethynyl-N,N',N"-trimethylborazine with a specific silicon compound, having at least two or more hydrosilyl groups or a specific cyclic silicon compound having at least two or more hydrosilyl groups in the presence of a platinum catalyst. The semiconductor device uses the interlayer insulating film, and the low refractive index material is made of the polymer substance.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

16.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁 (JP)

(51) Int. Cl. 7

# (12)公開特許公報 (A)

識別記号

### (11)特許出願公開番号

## 特開2002-359240

(P2002-359240A)

テーマコート\* (参考)

(43)公開日	平成14年12月13日(2002, 12, 13)

• •				
H01L 21/3	312	H01L 21/312	С	4F071
C08G 77/5	50	C 0 8 G 77/50		4J035
C08J 5/1	8 CFH	C 0 8 J 5/18	CFH	5F033
H01L 21/3	316	H01L 21/316	G	5F058
21/7	768	C08L 83:14		
	審查請求	未請求 請求項の数4	OL (全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2002-71333 (P2002-71333)	(71)出願人 3010215	33	·
		独立行政	<b>法人產業技術総</b> 位	合研究所
(22)出願日	平成14年3月15日(2002.3.15)	東京都千	代田区霞が関1-3	3–1
		(71)出願人 0000060	13	
(31)優先権主張番	号 特願2001-91460 (P2	三菱電機	蛛式会社	
(32)優先日	001-91460)	東京都千	代田区丸の内二	丁目2番3号
(33)優先権主張国	平成13年3月27日(2001.3.27)	(72)発明者 内丸 神	子	
	日本 (JP)	茨城県コ	つくば市東1-1-1	独立行政法人産
		業技術総	合研究所つくば	センター内
		(74)代理人 10007643	39	
		弁理士	飯田 敏三	

FΙ

最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 低誘電率ボラジンーケイ素系高分子からなる層間絶縁膜及びこれにより構成された半導体装置

## (57) 【要約】

【課題】 誘電率が低く、さらに耐熱性、熱伝導性、機械強度に優れ、熱膨張係数が小さく、配線材料の金属の 絶縁膜中への拡散を抑制することのできる層間絶縁膜、 該層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び低屈折率材料を 提供する。

【解決手段】 B, B', B"-トリエチニルーN, N', N"-トリメチルボラジンと、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する特定のケイ素化合物又は少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する特定の環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質からなる低誘電率層間絶縁膜、該層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び該高分子物質からなる低屈折率材料。

-00WD-XX

04.1.13

SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルポラジンと、一般式(1) 【化1】

(式中、R¹ およびR² はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³ は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【請求項2】 B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジンと、一般式 (2) 【化2】

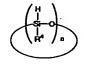


(式中、R<sup>4</sup> はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【請求項3】 B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジンと、一般式(1) 【化3】

(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質、又はB,B',B"ートリエチニルーN,N',N"ートリメチルボラジンと、一般式(2)

【化4】



(2)

(式中、R'はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ 20 素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低誘電率層間絶縁膜。

【請求項4】 B, B', B" - トリエチニル-N, N', N" - トリメチルボラジンと、一般式 (1) 【化5】

20 (式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質、又はB,B',B"ートリエチニルーN,N',N"ートリメチルボラジンと、一般式(2)

30 【化6】



【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、低誘電率層間絶 縁膜、該低誘電率層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び 低屈折率材料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】現在、半導体装置の層間絶縁膜として気 50 相薄膜形成(CVD)によるSiO.膜(誘電率k>4.0)が用い

られているが、さらに低誘電率化を目指した材料とし て、SiO 系のSOG(スピンオングラス)材料に代表され る無機高分子材料やポリアリレンエーテルに代表される 有機高分子材料がある。ULSIの高集積化、高速化がます ます要求されている中で、チップの微細化と高集積化の ために配線材料の細線化と配線距離の増大、配線構造の 多層化が進み、 これらによって引き起こされる配線抵抗 と寄生容量の増大がチップ性能を左右する信号遅延をも たらすため、これらの解決が重要課題となっている。 材 料・プロセス技術の面から信号遅延を抑制するためには 低抵抗配線材料と低誘電率層間絶縁膜材料の導入が不可 欠であり、従来のAl配線よりも低抵抗なCu配線や層間絶 縁膜として低誘電率材料が必要になっている。 従来の気 相薄膜形成(CVD)によるSiO。膜を用いた層間絶縁膜では 誘電率が高いので、ULSIの高集積化、高速化を進展させ る際、信号遅延を引き起こす要因となっている寄生容量 を低減しなければならず、層間絶縁膜の低誘電率化が必 要である。また、配線材料の金属の絶縁膜中への拡散が 生じるためこれを抑制するためのバリアー膜を必要とす るなどの問題点があった。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】この発明は、誘電率が低く、さらに耐熱性、熱伝導性、機械強度に優れ、熱膨張係数が小さく、配線材料の金属の絶縁膜中への拡散を抑制することのできる層間絶縁膜を提供することを目的とする。さらに本発明は、この層間絶縁膜を用いて構成した、高集積化と高速化を図った半導体装置を提供することを目的とするものである。さらに本発明は、低屈折率材料を提供することを目的とする。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、層間絶縁膜材料の低誘電率化においては、ケイ素系高分子の主鎖中にボラジン環ユニットを導入することにより得られる特定構造のボラジンーケイ素系高分子物質によれば、耐熱化を図るとともに低誘電率化を達成することができることを見出した。本発明はこの知見に基づき完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、(1) B, B', B"ートリエチニルーN, N', N"ートリメチルボラジンと、一般式(1)

[0005]

[化7]

【0006】(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、また

は、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ポラジンーケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置、(2)B, B', B"ートリエチニルーN, N', N"ートリメチルポラジンと、一般式(2)

[0007]

(化8)



【0008】(式中、R<sup>4</sup> はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置、(3)B,B',B"ートリエチニルーN,N',N"ートリメチルボラジンと、一般式(1)

[0009]

(化9]

30 【0010】(式中、R'およびR'はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R'は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質、又はB,B',B"ートリエチニルーN,N',N"ートリメチルボラジンと、一般式(2)

40 [0011]

化101



【0012】(式中、R'はアルキル基、アリール基、 またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す) 50 で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有

する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低誘電率層間絶縁膜、及び(4)B, B', B"ートリエチニルーN, N', N"ートリメチルボラジンと、一般式(1)

[0013]

【化11】

【0014】(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質、又はB、B',B"ートリエチニルーN、N',N"ートリメチルボラジンと、一般式(2)

[0015]

【化12】



【0016】(式中、R'はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジンーケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低屈折率材料を提供するものである。

#### [0017]

【発明の実施の形態】以下に、本発明ついて詳細に説明する。本発明において用いられる少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物としては、例えば、下記一般式(1)で表わされるものが挙げられる。一般式(1)

[0018]

【化13】

示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tープチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。また、前記一般式(1)において、R<sup>3</sup> は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、また

原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を

は、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す。芳香族の2価の基の炭素数は6~24、好ましくは6~12である。芳香族の2価の基としては、2価芳香族炭化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また前記芳香族の2価の基に結合していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が含まれる。前記R³を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基、酸素原子、オキシポリ(ジメチ

ルシロキシ) 基等が挙げられる。

【0020】これらの置換基を有し、一般式(1)で表 される1個、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有 するケイ素化合物には、ビス(モノヒドロシラン)類、 ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン) 類が含まれる。これらビス(ヒドロシラン)化合物の具 体例としては、m-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン、 pービス(ジメチルシリル)ペンゼン、1,4ービス 30 (ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-ビス(ジメチ ルシリル)ナフタレン、m-ビス(メチルエチルシリ ル) ベンゼン、m-ビス (メチルフェニルシリル) ベン ゼン、pービス (メチルオクチルシリル) ベンゼン、 4. 4'ービス(メチルベンジルシリル)ビフェニル、 4, 4'ービス (メチルフェネチルシリル):ジフェニル エーテル、m-ビス(メチルシリル)ベンゼン、m-ジ シリルベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラメチル1, 3 ージシロキサン、ヒドロジメチルシロキシポリ(ジメチ ルシロキシ)ジメチルシラン等が挙げられるが、これら 40 に限定されるものではない。また、少なくとも2個以上 のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物としては、 例えば、下記一般式(2)で表されるものが挙げられ

[0021] 【化14】

【0019】上記一般式(1)において、R' およびR <sup>2</sup> はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素



【0022】式中、R<sup>4</sup> はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記R<sup>4</sup> を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tープチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、nは3以上の整数で、好ましくは3~10、より好ましくは3~6である。これらの、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物を例示すると、1、3、5、7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7・アーテトラエチルシクロテトラ

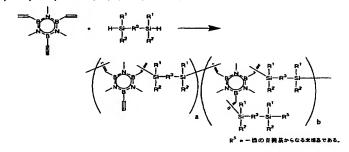
シロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。また、2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0023】本発明において、B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン(以下、化合物Aということがある)1モルに対する一般式(1)又は(2)で表される化合物のモル比は好ましくは0.1~10、より好ましくは0.3~3である。化合物Aと一般式(1)又は(2)で表される化合物との反応と、それにより得られるボラジン-ケイ素系高分子

[0024]

を、以下に示す。

20 【化15】



[0025]

(化16]

【0026】(式中 $R^1 \sim R^4$  とnは前記と同じ意味をもつ。a、bは0又は正の整数を示し、両者とも0であることはない。c、dは0又は正の整数を示し、両者とも0であることはない。p、qは0又は正の整数を示す。)

本発明においてボラジンーケイ素高分子の製造に用いら れる白金触媒としては、例えば、Pt2 (dvs)。 (dvsは1,3 ージビニル(1,1,3,3ーテトラメチルー1,3ージシロキサ ンを示す)等が挙げられる。このようなボラジンーケイ 素系高分子の構造と製造方法については日本特許第30 41424号明細書及び特願2001-68771によ り詳細に記載されている。上記反応により得られたボラ ジンーケイ素系高分子は低誘電率を示し、従来公知の低 誘電絶縁材料に代えて、層間絶縁膜として用いて半導体 装置を構成することができる。本発明において、低誘電 率とは比誘電率が通常4~1、好ましくは3~1である ことを意味する。本発明において層間絶縁膜の膜厚には 特に制限はなく、例えば半導体装置における層間絶縁膜 としてなど、各種の用途において十分な膜厚であればよ い。また、上記反応により得られたポラジンーケイ素系 高分子は低誘電率に加えて低屈折率を示し、従来公知の 低屈折率材料に代えて、種々の光学用途に用いることが できる。本発明において、低屈折率とは「実験化学講座 3版5巻 基礎技術4電気」(丸善)に定義されている ように、屈折率が通常2~1、好ましくは1.6~1で あることを意味する。

#### [0027]

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

一張の有機基からなる末端基である。

B. B', B" - トリエチニル-N, N', N" - トリ 30 メチルボラジン1モルとpービス(ジメチルシリル)ベン ゼン1モルを、エチルベンゼン溶媒中、窒素雰囲気下、 白金触媒 (Pt2 (dvs)3、dvsは1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ジシロキサン)存在下でヒドロシリ ル化重合を50℃で行う。約2時間反応を行い、未反応 の残存モノマーをガスクロマトグラフィを用いて測定 し、残存モノマーが0%であることを確認して反応を終 了する。ゲル化が進む前に反応を終了しなければならな い。均一溶液の状態で取り出したボラジンユニットが導 入されたポリカルボシラン溶液をスピンコータを用いて 40 ウエハ上に塗布する。塗布ウエハを電気炉中、アルゴン ガス雰囲気中で、200℃1時間、さらに300℃30 分間加熱することによって架橋反応が進む。このように して得られた薄膜の電気特性及び熱特性を調べた結果、 比誘電率は2.4~2.6の値が得られ、窒素中での加熱によ る5%質量減少の温度は563℃であった。この薄膜 (膜厚0.3 µm) の硬度は1.0CPa、弾性力を示すヤン グ率は15Gpaであった。前記試料をアルゴンガス雰囲気 中で、200℃1時間、300℃30分間加熱後、さらに400℃30 分間加熱することにより、比誘電率2.2~2.4の値が得ら 50 れた。また、前記試料をアルゴンガス雰囲気中で、200

℃1時間、300℃30分間加熱後、さらに500℃30分間加熱 することにより、比誘電率1.7~2.1の値が得られた。 【0028】実施例2

11

B. B', B" - トリエチニル-N, N', N" - トリ メチルボラジン1モルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテ トラシロキサン1モルを、エチルベンゼン溶媒中、窒素 雰囲気下、白金触媒 (Pt2 (dvs)3、dvsは1.3-ジビニル (1.1.3.3-テトラメチル-1.3-ジシロキサン)存在下で ヒドロシリル化重合を50℃で行う。約2時間反応を行 い、未反応の残存モノマーをガスクロマトグラフィを用 いて測定し、残存モノマーが0%であることを確認して 反応を終了する。ゲル化が進む前に反応を終了しなけれ ばならない。均一溶液の状態で取り出したボラジンユニ ットが導入されたポリシロキサン溶液をスピンコータを 用いてウエハ上に塗布する。塗布ウエハを電気炉中、ア ルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、さらに300 ℃30分間加熱することによって架橋反応が進む。この ようにして得られた薄膜(膜厚0.3 µm)の電気特性 及び熱特性を調べた結果、比誘電率は2.8の値が得ら

れ、窒素中での加熱による5%質量減少の温度は564 ℃であった。この薄膜の屈折率を波長250m~830mの範囲でエリプソにて測定したところ、633mの波長に対して、屈折率1.46であった。

[0029]

【発明の効果】以上のように、この発明の絶縁膜は、ケイ素系高分子にボラジン環ユニットを導入したので、低誘電率化することができ、また、耐熱性も優れる。また、この発明によれば、ボラジンーケイ素系高分子から なる低誘電率材料を半導体装置の層間絶縁膜として用いたので、半導体装置の配線構造での寄生容量を低減する効果がある。さらに、この発明によれば、配線の寄生容量を低減したので、これを配線材料として用いることにより半導体装置の高集積化と高速化に効果がある。さらに、この発明によれば、ケイ素系高分子にボラジン環ユニットを導入したので、前配特性に加えて低屈折率化することができ、種々の光学素子としての用途において有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

// C08L 83:14

(72)発明者 井上 正巳

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内 FΙ

テーマコート・(参考)

H01L 21/90

S

Fターム(参考) 4F071 AA65 AA68 AF31 AF39 AH12 AH19 BA02 BB02 BC01 BC02 BC11

4J035 BA02 BA12 BA14 CA01N
CA02K CA02N CA04N CA18K
CA22K CA22M CA28M HA02
HA03 HA04 HB01 HB02 JA02
JA03 JA04 JB02 LB20

5F033 RR23 SS22 XX24

5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01 AH02 BA20 BC05 BF46 BH01 BJ02